



University of Groningen

## Carboxymethylation of Starch

Tijssen, Cornelia José

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

2001

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Tijssen, C. J. (2001). Carboxymethylation of Starch. [Groningen]: s.n.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## Samenvatting (Dutch summary)

Zetmeel is een hernieuwbare grondstof met een groot aantal toepassingen. Natief zetmeel komt in de vorm van korrels voor in onder andere aardappelen, maïs en rijst. De karakteristieke eigenschappen van zetmeel kunnen worden veranderd door chemische modificatie. Zetmeel wordt koud-water oplosbaar door de hydroxylgroepen te substitueren met natrium mono chlooracetaat (SMCA), zodat carboxymethylzetmeel (CMS) ontstaat. CMS vormt in water een viskeuze gel en wordt daarom voornamelijk als verdikker gebruikt. De belangrijkste toepassingen van CMS zijn in de non-food sector, in de farmaceutische industrie, de papierindustrie en in de textielindustrie. De hoogte van de substitutiegraad en de zuiverheid van het CMS varieert per toepassing.

De carboxymethylering van zetmeel vindt plaats via twee volgstappen en gaat gepaard met ongewenste nevenreacties waarbij keukenzout wordt gevormd. Eerst reageren de hydroxylgroepen van het zetmeel met natrium hydroxide (NaOH) tot zeer reactieve alkoxidegroepen. Vervolgens worden in een  $S_N2$  reactie tussen de zetmeel-alkoxidegroepen en SMCA de carboxymethylgroepen gevormd. Het gemiddelde aantal gesubstitueerde hydroxylgroepen per monomeereenheid van zetmeel is de substitutiegraad (*DS*). Zetmeel bevat per monomeereenheid twee secundaire hydroxylgroepen en één primaire hydroxylgroep, daarom heeft de *DS* een waarde tussen de 0 en de 3. De verhouding tussen het aantal gevormde carboxymethylgroepen en de hoeveelheid bij aanvang van de reactie toegevoegde reactanten is de reactie efficiëntie (*RE*).

Een specifieke toepassing van CMS is als verdikker van inkt voor het reactief bedrukken van textiel. Hierbij vormt de reactieve inkt een chemische binding met de primaire hydroxylgroepen van de cellulose vezels in het textiel waardoor de kleur ingebouwd wordt in het textiel. De primaire hydroxylgroepen van zetmeel kunnen ook met de inkt reageren en hierdoor kan verlies van de reactieve inkt optreden. Door de primaire hydroxylgroepen van zetmeel selectief in carboxymethylgroepen om te zetten kan de efficiency van het bedrukken van textiel worden verhoogt. De primaire hydroxylgroepen van zetmeel zijn echter minder reactief dan de secundaire, daarom is voor deze toepassing CMS met een hoge *DS* nodig.

De traditionele methode om zetmeel chemisch te modificeren is in de vorm van een waterige suspensie in een geroerde tank reactor. Op deze manier kan CMS met een *DS* van ongeveer 0,03 gemaakt worden. CMS-korrels met hogere *DS*-waarden beginnen in water op te zwellen en worden plakkerig, zodat op den duur een viskeuze pasta van verstijfseld zetmeel ontstaat. Door tijdens de modificatie zouten, die de verstijfseling tegengaan, aan het water toe te voegen kan korrelvormig CMS met een iets hogere *DS*, van ongeveer 0,1, geproduceerd worden.

Een andere methode voor de productie van CMS is eerst de zetmeelkorrels oplossen in water tot een viskeuze pasta en daarna de chemische modificatie uit te voeren in een geroerd vat of in een statische menger. In een statische menger, een buis met daarin een gestructureerde pakking, kan continu een product met een constante kwaliteit gemaakt worden. Een tweede alternatieve productiemethode is een semi-droog proces waarbij zetmeel, NaOH en SMCA als vaste stoffen worden gemengd. Dit kan uitgevoerd worden in een traditioneel geroerd vat of in een extruder. Een extruder is een buisreactor met daarin ronddraaiende schroeven die de reactanten mengen en de pasta door de reactor transporteren. Via deze laatste twee methoden kan CMS met een *DS* van maximaal 0,5 gemaakt worden. De laatst genoemde processen hebben als nadeel dat de korrelvorm van het zetmeel verloren gaat, waardoor nevenproducten, zoals keukenzout, niet verwijderd kunnen worden. Daarnaast is het voordelig om de zetmeelkorrels intact te houden gedurende de chemische modificatie om hoge droog- en scheidingskosten te vermijden.

Er zijn twee methoden om CMS in de korrelvorm te maken met een *DS* groter dan 0,1. Door het zetmeel eerst te crosslinken, voorafgaand aan de carboxymethylering in water, kan het verstijfselen van de korrels gedurende de reactie worden tegengegaan. Het verstijfselen kan effectief worden tegengegaan door de carboxymethyleringsreactie uit te voeren in een organisch medium. Hiervoor kunnen mengsels van water met water-mengbare organische vloeistoffen, bijvoorbeeld alcoholen, worden gebruikt. In zo een organische suspensie kunnen CMS-korrels met een *DS* beduidend hoger dan 1,0 geproduceerd worden. In dit proefschrift wordt een organische suspensieproces ontwikkeld waarmee continu korrelvormig zuiver CMS met een hoge substitutiegraad gemaakt kan worden.

In het hier beschreven onderzoek is experimenteel het optimale reactiemedium bepaald voor de carboxymethylering, in termen van de *DS* en de *RE* in een 1 L batch-reactor voor een aardappelzetmeel suspensie, NaOH pillen en poedervormig SMCA. Het belangrijkste selectie criterium was dat te allen tijde geen verstijfseling van de zetmeelkorrels optrad. Verschillende alcoholen, van methanol tot butanol, aceton en cyclohexaan zijn vergeleken en uiteindelijk bleek isopropanol met 10 w/w% water de beste resultaten te geven. Daarnaast bleek dat in een batchreactie de *DS* van het CMS gelimiteerd was tot 1,3. Door de carboxymethyleringsreactie in drie opeenvolgende batches uit te voeren werd korrelvormig aardappel-CMS met een *DS* van 2,2 verkregen.

Met behulp van een statistische proefopzet is de carboxymethyleringsreactie in isopropanol systematisch geoptimaliseerd. Zes factoren werden gevarieerd: de gewichtsfractie van het zetmeel en van het water in het reactiemedium, de verhouding tussen SMCA en NaOH, de theoretische *DS*, de temperatuur en de reactietijd. De

optimale condities werden bepaald voor drie kwantitatieve responsen, de *DS*, de conversie van SMCA en de selectiviteit van SMCA naar CMS en voor één kwalitatieve respons de productkwaliteit. De kwantitatieve responsen werden gemodelleerd met empirische niet-lineaire regressiemodellen en voor het beschrijven van de productkwaliteit werd logistische regressie gebruikt. Hieruit volgde de volgende belangrijkste procesvariabelen voor de carboxymethylering van korrelvormig aardappelzetmeel: de temperatuur, het zetmeelgehalte, en het watergehalte in het reactiemedium.

De analyse techniek HPLC is gebruikt om de *DS* en de monomeercompositie van CMS te bepalen. De monomeercompositie, dat wil zeggen de fractie glucose, mono-, di- en tri-carboxymethylglucose, volgt een binomiaalverdeling tot een *DS* van 0,3. Bij deze verdeling wordt verondersteld dat alle hydroxylgroepen van het zetmeel even reactief zijn en dat er geen invloed is van een reeds gesubstitueerde buurgroep. Voor hogere *DS*-waarden is de verhouding van de reactiviteit van de hydroxylgroepen 1 : 3 : 6. Het is echter niet mogelijk om met HPLC de plaats van de carboxymethylgroepen op de secundaire C-2 en C-3, of de primaire C-6 positie te bepalen, dit is gedaan met behulp van  $^1\text{H-NMR}$ . Er geldt dat de hydroxylgroep op de C-2 positie het meest reactief is gevolgd door de primaire hydroxylgroep op de C-6 positie.

Een kinetisch model is ontwikkeld om de carboxymethylering van korrelvormig zetmeel in isopropanol te beschrijven. Hiervoor is de oplosbaarheid van SMCA in waterig isopropanol experimenteel bepaald als functie van de temperatuur en de waterfractie. De oplosbaarheid is gemodelleerd met het Chen-NRTL activiteitscoëfficiëntenmodel voor elektrolyten. Waterig isopropanol wordt uitgezout door NaOH zodat er twee vloeistoflagen ontstaan. De bovenste laag is een NaOH-arme isopropanol-fase en de onderste laag is een NaOH-rijke water-fase. Met behulp van de Setschenow-vergelijking is dit ontmenggedrag beschreven en het ontmengen kan voorspeld worden met het Chen-NRTL activiteitscoëfficiëntenmodel. De kinetiek van de nevenreacties is afzonderlijk van de carboxymethyleringsreactie onderzocht. Het effect van de zoutconcentratie op de reactiesnelheidsconstante is gemodelleerd met het Debye-Hückel activiteitscoëfficiëntenmodel. Dielectrische constanten zijn gebruikt om de invloed van het watergehalte in het reactiemedium op de kinetiek van de nevenreactie te beschrijven. De adsorptie van de reactanten NaOH en SMCA in de zetmeelkorrels is experimenteel bepaald voor verschillende temperaturen en isopropanol-water verhoudingen. Een lineaire verdelingscoëfficiënt kan gebruikt worden om de adsorptie van NaOH in aardappelzetmeelkorrels te beschrijven. De adsorptie van SMCA in de aardappelzetmeelkorrels kan met een Freundlich isotherm gemodelleerd worden. Gegevens uit de literatuur voor waterige systemen zijn gebruikt om de activering van de zetmeelhydroxylgroepen door NaOH te beschrijven. In de reactiesnelheidsvergelijking voor de carboxymethyleringsreactie is tevens de invloed van de zoutconcentratie en het watergehalte meegenomen. Met het complete

kinetische model kan de invloed van de NaOH tot SMCA verhouding, de theoretische *DS* en de temperatuur op de *DS*, de conversie van SMCA en de selectiviteit van SMCA voor de hydroxylgroepen goed worden beschreven.

Er is een procesontwerp voor de continue productie van hoog gesubstitueerd korrelvormig CMS van aardappelzetmeel gemaakt. Het ontwerp bestaat uit twee continu geroerde en doorstroomde vaten in serie, met ieder een specifiek water tot isopropanol verhouding. In de eerste reactor, met 10 w/w% water in isopropanol, kan korrelvormig CMS met een *DS* van 0,8 geproduceerd worden. Het watergehalte in de tweede reactor moet lager zijn dan in de eerste reactor, anders treedt verstijfseling op. Er is gekozen voor 5 w/w% water in isopropanol. Na iedere reactiesectie wordt de CMS-suspensie ingedikt en gewassen op een bandfilter. Na de tweede reactiestap wordt het CMS verder gedroogd met een flashdroger. Voor een economisch en milieuvriendelijk proces is het gewenst om het isopropanol volledig te recyclen. Meestal wordt destillatie gebruikt om isopropanol te zuiveren. In dit proces is het watergehalte in het isopropanol beneden het azeotropische punt, hetgeen betekent dat destillatieve scheiding niet eenvoudig is. Een mogelijkheid is azeotropische destillatie, maar dit heeft als nadeel dat het water wordt vervuild met een azeotroopbreker of dat het aanwezige zout meegaat met het gezuiverde isopropanol. Een alternatief voor het zuiveren van isopropanol is een hybride ontwateringsectie met een combinatie van destillatie en pervaporatie. De bodemstroom van de normale destillatiekolom bevat naast water ook zout. Indien nodig kan het zout afgescheiden worden met behulp van omgekeerde osmose. De topstroom van de distillatiekolom, die op azeotropische samenstelling is, wordt naar een pervaporatiesysteem gevoerd. In de pervaporatiesectie wordt met behulp van een membraan, waar een vacuüm opstaat, water gescheiden van isopropanol. Het water gaat als waterdamp door het membraan en wordt teruggevoerd naar de destillatiekolom. Het overgebleven vloeibare watervrije isopropanol, het retentaat, verlaat de pervaporatiesectie op de gewenste water-isopropanol verhouding. Op basis van dit ontwerp kan continu korrelvormig carboxymethyl-aardappelzetmeel met een *DS* van 1,5 of zelfs hoger geproduceerd worden.

De algemene conclusie die uit de resultaten van het hier beschreven onderzoek kan worden getrokken is dat het voorgestelde continue proces met isopropanol als reactiemedium uitermate geschikt is voor het chemisch modificeren van zetmeel-suspensies en belangrijke voordelen biedt in vergelijking met traditionele batch productiemethoden. Het CMS dat geproduceerd wordt volgens het voorgestelde proces heeft een hoge substitutiegraad en is korrelvormig waardoor het eenvoudig gezuiverd kan worden.